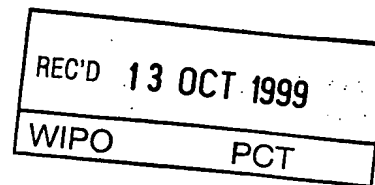


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 99 / 06324



EPO - Munich  
33

27. Aug. 1999

### Bescheinigung

09 / 786581

Die Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co KG in Frankfurt  
am Main/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinyl-  
methylylenmethanols"

am 8. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Der Firmenname der Anmelderin wurde geändert in:  
Aventis Research & Technologies GmbH.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
C 107 C 315/02 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 13. August 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

*Wehner*

Wehner

Aktenzeichen: 198 40 943.5

5 Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinylmethylarylenmethanols

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinylmethylarylenmethanols. Derivate des 4-

10 Alkylsulfinylmethylarylenmethanols sind wertvolle Monomere in der Herstellung von konjugierten Polymeren, die als Elektrolumineszenzmaterialien geeignet sind.

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen 15 gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden

20 Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz (EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare, organische Elektrolumineszenzmaterialien 25 und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Anwendbarkeit stark eingeschränkt.

In der EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 sind Elektrolumineszenz- 30 vorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile, wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind

Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach EP-A-0,423,283 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der mindestens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren

5 Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim

Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten

10 Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine

Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht

Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind

konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein

delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte

15 Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die

Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

In EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 ist als polymeres Material für die

20 lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinyl) beschrieben, welches mit Alkyl-,

Alkoxy-, Halogen- oder Nitrosubstituenten am aromatischen Kern modifiziert werden kann. Derartige Polymere sind seither in einer großen Anzahl von Studien

untersucht worden und gerade dialkoxysubstituierte PPVs sind schon sehr weit in Richtung Anwendungsreife hin optimiert worden (vgl. z. B. J. Salbeck, Ber.

25 Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1667). Allerdings kann die Entwicklung

derartiger Polymere keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden. So sind unter anderem immer noch Verbesserungen hinsichtlich der Lebensdauer, der

Beständigkeit und auch der erzielbaren Farbe nötig. Die am weitesten entwickelte

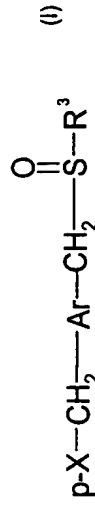
obengenannte Polymerklasse, Dialkoxy-PPV, ist nämlich nur zur Emission orange- 30 roten Lichtes geeignet.

Die vorstehenden Polymeren setzen einerseits hochreine Monomere als auch sehr komplexe Monomere voraus. Diese Monomerbausteine sind teilweise nur aufwendig

in der erforderlichen Güte zugänglich und müssen nach ihrer Herstellung noch chromatographisch gereinigt werden.

Es besteht daher ein großer Bedarf an Verfahren zur Herstellung entsprechender Monomer-Bausteine, wobei die Monomere in einer solchen Qualität erhalten werden, daß auf eine chromatographische Reinigung verzichtet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



worin

Ar ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, der

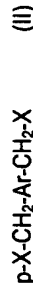
gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann,

X eine Abgangsgruppe, und

R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

umfassend die Maßnahmen

a) Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)



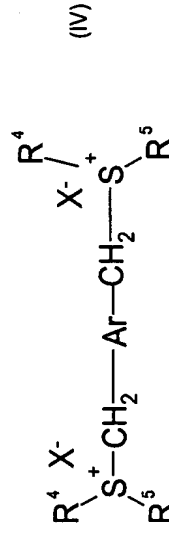
worin Ar und X die in Formel (I) aufgezeigte Bedeutung haben, mit einem organischen Sulfid der Formel (III)



worin

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleich oder verschieden ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,

und R<sup>5</sup> gemeinsam ein cyclisches Alkyl, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, bilden, bedeuten, zu einer Verbindung der Formel (IV)



worin R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X und Ar die vorstehende Bedeutung haben,

b) Umsetzung der Verbindung der Formel (IV) mit 0,85 bis 1,1 Äquivalenten eines Mercaptans der Formel (V)

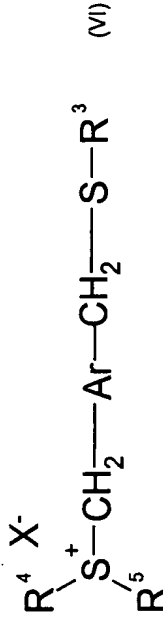


worin

R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein

verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

zu einer Verbindung der Formel (VI)



c) Erwärmen der Verbindung der Formel (VI) in einer Flüssigkeit und Bildung der Verbindung der Formel (VII)



durch Abspaltung von einem organischen Sulfid der Formel (III), wobei die Verbindung der Formel (VII) in der vorstehenden Flüssigkeit gelöst vorliegt,

d) Oxidation der Verbindung der Formel (VII) mit einem Oxidationsmittel zur Verbindung der Formel (I).

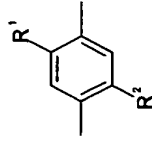
5

Bevorzugt steht der Rest X für eine Abgangsgruppe wie Halogen, -O-Tosylat, -O-Mesylat oder -O-trifluoracetat.

In der Formel (I) steht p für para in Bezug auf die beiden Methylenreste  $-CH_2-$  beiderseits des Restes Ar.

10

Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) in denen Ar für die Struktureinheit



15

worin

$R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

20

25

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen Ar die vorstehende Bedeutung hat und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

30

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl, der durch ein oder mehrere, verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit bis zu 20 C-Atomen substituiert sein kann, steht.

Bevorzugt steht  $R^3$  für n-, i-, s-, t-Butyl, i-Pentyl, Octyl, 3,6,9-trioxadecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Chlorethyl, besonders bevorzugt n-Butyl und n-Octyl.

5

Die Umsetzung der Verbindung der Formel (II) mit einem Sulfid der Formel (III) unter Ausbildung des Bissulfoniumsalzes der Formel (IV) ist beispielsweise in P.L. Burn, D.D. Bradley, R.H. Friend, D.A. Halliday, A.B. Holmes, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 1, 23, 1992, 3225; P.L. Burn et al., J.Amer.Chem.Soc., 115, 22, 1993, 10117; Lee et al., Mol.Cryst.Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect.A, 247, 1994, 121; D. Hwang, J.Chem.Soc.Chem. Commun. 21, 1994, 2461; J. Jin et al., J.Chem.Soc.Chem. Commun. 17, 1989, 1205; J.D. Stenger-Smith et al., J.Org.Chem. 59, 20, 1994, 6107; Hwang, C. Yoon, K. Moon, H. Shim, Mol.Cryst.Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect.A, 280, 1996, 39 und 175 und 181; A. Luettringhaus, H. Machatzke, Arzneimittelforsch. 13, 1963, 366; Bardsley, Ashford, Biochem. J. 128, 1972, 253-6; Luettringhaus, H. Machatzke, Justus Liebig's Ann.Chem. 671, 1964, 165-196; G.M. Brooke, S.D. Mawson, J.Fluorine Chem. 50, 1, 1990, 101; S. Antoun, Collect.Czech.Chem.Comm. 52, 1, 1987, 162 oder Y. Sonoda, K. Kaeriyama, Bull.Chem.Soc. Jpn. 65, 3, 1992, 853 beschrieben.

15

Bei dem organischen Sulfid der Formel (III) sind Dimethylsulfid, Diethylsulfid, 2-Ethylthioethanol, Thiobisethanol, oder ein cyclisches Sulfid, wie Tetrahydrothiopyran (=Pentamethylensulfid) oder Tetrahydrothiophen (THT) bevorzugt. Insbesondere bevorzugt ist Tetrahydrothiophen (THT).

25

Üblicherweise erfolgt die Umsetzung in Lösungsmitteln wie Methanol, Wasser, Ethanol, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran, Acetonitril, wobei häufig auch Gemische vorteilhaft sind, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20°C) und Siedetemperatur des Gemisches (ca. 100°C), bevorzugt zwischen 20° und 60°C.

30

Pro Mol Ausgangssubstanz der Formel (II) werden 2 bis 8 Äquivalente Sulfid der Formel (III) eingesetzt. Bevorzugt werden ca. 5 Äquivalente eingesetzt.

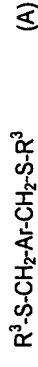
Im nachfolgenden Reaktionsschritt (b) wird das Bissulfoniumsalz der Formel (IV) mit Mercaptan der Formel (V) umgesetzt.

Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart einer Base, wobei pro Mol Bissulfoniumsalz 0,85 bis 1,1 Äquivalente Base, insbesondere 0,9 bis 1,05 Äquivalente, zugesetzt werden. Geeignete Basen sind anorganische oder organische Basen. Geeignete anorganische Basen sind NaOH, KOH und LiOH. Geeignete organische Basen sind insbesondere sterisch gehinderte, wie Lithiumdiisopropylamid (LDA), Natrium-trimethylsilanoat, Bis(trimethylsilyl)kaliumamid, insbesondere jedoch Alkali-tert.-Butanolate, wie KOtBu und NaOtBu.

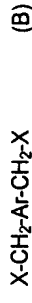
Pro Mol Bissulfoniumsalz der Formel (IV) werden 0,85 bis 1,1 Äquivalente Mercaptan der Formel (V), insbesondere 0,95 bis 1,05 Äquivalente, eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt vorteilhafterweise bei Temperaturen zwischen 0° und 40°C, insbesondere bevorzugt unterhalb Raumtemperatur (ca. 10°C). Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines polaren, protischen Lösungsmittels. Geeignete Lösungsmittel sind Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i-, sec., tert.-Butanol und Gemische, insbesondere Methanol.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch neutralisiert, aufkonzentriert, ggfs. von Feststoff befreit und mit einem unpolarem, aprotischen organischen Lösungsmittel verdünnt, dessen Siedepunkt oberhalb des vorstehend genannten polaren, protischen Lösungsmittels liegt. Die leichtersiedende Fraktion aus polarem, protischen Lösungsmittel und Sulfid wird anschließend, beispielsweise durch Verdampfen bei reduziertem Druck, oder andere geeignete Maßnahmen entfernt. Durch Wiederholen dieses Vorgangs wird das Sulfid der Formel (III) aus dem Gleichgewicht herausgeschleppt und durch die Abgangsgruppe X ersetzt.

Die verbleibende, konzentrierte Lösung enthält neben der Verbindung der Formel (VI) auch noch die beiden möglichen Nebenprodukte der Formel (A)



und der Formel (B)



Überraschender Weise beträgt der Anteil an Nebenprodukten der Formel (A) und (B) – nicht wie erwartet – jeweils 25% der Theorie, sondern deutlich weniger. Die nachgewiesenen Anteile von Verbindungen der Formel (A) und (B) betragen überraschenderweise weniger als 15% und oft nur 5%.

Die so erhaltene Verbindung der Formel (VII) wird anschließend mittels literaturbekannter Methoden zum Sulfoxyd oxidiert (J. March, Adv. Org. Chem. 3<sup>rd</sup> Ed., J. Wiley, New York, p.1089-90).

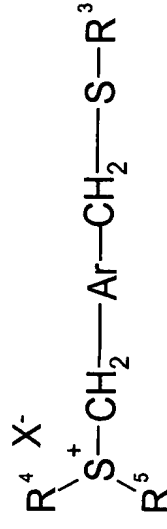
Bevorzugt wird eine katalytische Oxidation mit Peroxiden, insbesondere

Wasserstoffperoxid. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise SeO<sub>2</sub> und TeO<sub>2</sub>, Luft oder Sauerstoff läßt sich mit katalytischen Mengen an NO<sub>2</sub> auch vorteilhaft einsetzen.

Die Isolierung der Zielverbindung der Formel (I) erfolgt vorteilhafter Weise durch

Umkristallisation aus niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Alkanen, Alkoholen, Ketonen, Ethern oder Estern. Eine aufwendige chromatographische Reinigung ist aufgrund der hohen Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erforderlich.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formel (VI)



worin Ar, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und X die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel (VI) sind wertvolle Zwischenstufen in der Synthese von Verbindungen der Formel (I) und können gegebenenfalls isoliert werden.

#### Beispiele

##### Beispiel 1: p-Xylylenbis(tetrahydrothiopheniumchlorid)

Eine Lösung von 52,5 g (0,3 mol) p-Xylylendichlorid in 105 ml (1,19 mol) Tetrahydrothiophen und 105 ml Methanol wurde 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei -10°C in 420 ml Aceton eingebracht. Der hygroskopische Niederschlag wurde mit 600 ml kaltem Aceton nachgewaschen und getrocknet 85,9 g, 91 %.

##### Beispiel 2: p-(Octylthiomethyl)benzylchlorid

1,83 g (19 mmol) Natrium-t-butanolat und 2,78 g (19 mmol) Octanthiol wurden bei Raumtemperatur in 40 g Methanol gerührt. Nach 30 min wurde die klare Lösung einer Portion zu 6,68 g (19 mmol) des p-Xylylenbis(tetrahydrothiophenium-chlorid)s, erhalten gemäß Beispiel 1, in 100 g Methanol gegeben. Nach einer Stunde wurde mit 1N Salzsäure neutralisiert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 200 ml Chloroform aufgenommen, Ungebüßtes abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Öl wurde mit dem doppelten Volumen Octan vermischt und zusammen mit Tetrahydrothiophen im Vakuum abdestilliert. Diese Sequenz wurde noch dreimal mit Octan wiederholt und schließlich 5,31 g erhalten, bestehend aus 90 % Produkt, 5 % Edukt und 5 % p-Bis(octylthiomethyl)benzol. Diese Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Produktverteilung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch analysiert (alle Angaben in mol-%).

Temp./°C	Edukt	Produkt	p-Bis(octylthiomethyl)benzol
-20	8	84	8
0	6	87	7
20	5	90	5
40	6	87	7

Wiederholungsversuche bei 20°C, jedoch mit geringem Überschuß des Mercaptans ergab folgende Produktverteilung:

RSH-Äquivalente	Edukt	Produkt	p-Bis(octylthiomethyl)benzol
5	0,95	14	78
	0,98	8	84
	1,00	5	90
			5

##### Vergleichsbeispiel A: p-(Octylthiomethyl)benzylchlorid

10 Zu einer gerührten Mischung von 39,4 g (0,225 mol) p-Xylylendichlorid in 400 ml Toluol, 23,7 g (0,59 mol) NaOH in 400 ml Wasser und 1 g Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator wurde über 24 h eine Lösung von 14,3 g (0,10 mol) Octanthiol in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Die abgetrennte organische Schicht wurde dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingeengt. 32,0 g, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestand aus 39 % Produkt, 59 % Edukt und 2 % p-Bis(octylthiomethyl)benzol)

Wiederholung des Versuchs, jedoch ohne Überschuß des p-Xylylendichlorids ergab folgende Produktverteilung:

RSH-Äquivalente	Edukt	Produkt	p-Bis(octylthiomethyl)benzol)
20	1,00	19-25	50-63
	0,45	70	28
			2

##### Vergleichsbeispiel B: p-(Octylthiomethyl)benzylchlorid

25 1,83 g (19 mmol) Natrium-t-butanolat und 2,78 g (19 mmol) Octanthiol wurden bei Raumtemperatur in 40 g Methanol gerührt. Nach 30 min wurde die klare Lösung einer Portion zu 3,33 g (19 mmol) p-Xylylendichlorid in 100 g Methanol gegeben. Nach einer Stunde wurde mit 1N Salzsäure neutralisiert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 250 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingeengt. 5,29 g, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestand aus 50 % Produkt, 25 % Edukt und 25 % p-Bis(octylthiomethyl)benzol.

### Beispiel 3: p-(Butylsulfonylethylmethyl)benzylchlorid

Eine Lösung von 17,1 g (178 mmol) Natrium-t-butanolat und 19,4 ml (16,4 g, 181 mmol) Butanthiol in Methanol wurde zu einer klaren Lösung von 67,1 g des Bissulfoniumsalzes in 300 ml Methanol, hergestellt gemäß Beispiel 1, zugegeben.

5 Nach 30 min wurde das Lösungsmittel entfernt, Octan zugegeben und abdestilliert. Diese letzte Sequenz wurde dreimal wiederholt. Das zurückbleibende Öl wurde in Chloroform aufgenommen, mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, wodurch auch ungelöste organische Reste entfernt wurden. Zu einer Lösung dieses Zwischenprodukts in 50 ml 1,4-Dioxan, 250 ml Methanol und Tellurdioxid wurde Wasserstoffperoxid

10 zugesetzt. Nach fünf Stunden wurden 100 ml gesättigte Kochsalzlösung hinzugefügt, und die Mischung mit Chloroform extrahiert, getrocknet, und 43,4 g p-(Butylsulfonylethylmethyl)benzylchlorid, erhalten.

Durch Umkristallisation aus 800 ml Aceton, gefolgt von einer Kristallisation aus

15 Chloroform / Hexan wurden 40 g des Produkts in höchster Reinheit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sind Verunreinigungen nur noch auf dem Niveau von <sup>13</sup>C-Satelliten erkennbar.

### Beispiel 4:

20 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-xylylen-1,4-bis(tetrahydrothiopheniumchlorid) 10 g (27,7 mmol) 1,4-Bischlormethyl-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-benzol (BCDM) und 12,4 g (141 mmol) Tetrahydrothiophen (THT) wurden gelöst in 20 ml Methanol bei 30°C gerührt. Nach 70 h wurde überschüssiges THT abdestilliert und der Rückstand in einer gerade ausreichenden Menge Methanol gelöst, filtriert, und in

25 100 ml eiskaltes Aceton eingedüht. Der Feststoff wurde mit 40 ml Hexan digeriert. Nach 4 h Trocknen im Vakuum wurden 11 g (72 % d. Th.) erhalten.

### Beispiel 5:

2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butythiomethyl-benzylchlorid über

30 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butythiomethyl-benzyl tetrahydrothiopheniumchlorid, jeweils als Gemische der Regioisomere 6,5 g (68 mmol) Natrium-t-butanolat (1 Äq.) und 6,0 g (66,5 mmol, 0,98 Äq.) Butanthiol (BuSH) wurden in 150 ml Methanol bei 20°C gerührt. Nach 30 min wurde

die klare Lösung tropfenweise zu einer Lösung von 37,6 g (68 mmol, 1 Äq.) des Salzes, hergestellt gemäß Beispiel 4, in 400 ml Methanol zugegeben. Die Mischung wurde nach einer Reaktionszeit von 60 min bei 20°C mit 1n Salzsäure neutralisiert, woraufhin alles Flüchtige im Vakuum abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde in

5 200 ml Chloroform aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert und das erhaltene Öl in 80 ml aufgenommen. Nach Verdampfen des Gemischs aus Octan und THT wird dieser Vorgang noch dreimal wiederholt. Ausbeute 39,5 g, bestehend aus 18 % BCDM, 7 % Bisthioether und 74 % des gewünschten Produkts, als 50:50 Gemisch der beiden Regioisomere 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butythiomethyl-benzylchlorid und 5-(3,7-Dimethyloctyloxy)-2-methoxy-4-butythiomethyl-benzylchlorid. Beide Regioisomere

10 wurden auch durch präparative Säulenchromatographie isoliert.

### Beispiel 6:

15 Beispiel 5 wurde wiederholt mit folgenden Änderungen:

- Reaktionszeit 40 statt 60 min.
- 1,1 Äquivalente NaOtBu statt 1 Äq.
- 0,99 Äquivalente BuSH statt 0,98 Äq.

Erhalten wurden 16 % BCDM, 7 % Bisthioether und 77 % des gewünschten Produkts als 49:51 Gemisch der beiden Regioisomere, und geringe Spuren des hier unerwünschten Polymeren.

### Beispiel 7:

39,5 g des Produkts gemäß Beispiel 5 wurden in 200 ml Dioxan gelöst und mit 1,82 g (11,4 mmol, 12 mol-%) Tellurdioxid versetzt. Unter heftigem Rühren wurden bei

25 Raumtemperatur 18,5 g (190 mmol) einer 35-%igen wässrigen Wasserstoffperoxid Lösung zugegeben. Sobald dünnsschicht-chromatographisch eine Spur des Sulfons als Zeichen der Überoxidation zu erkennen war (3,5 h), wurde die Reaktion durch Eingießen in Eiswasser abgebrochen. Die wässrige Phase wurde mit drei Portionen Chloroform extrahiert (250; 100; 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen

30 ergaben nach Trocknung 30 g des Produkts: 76% der erwünschten Regioisomere 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butythiomethyl-benzylchlorid und 5-(3,7-

Dimethyloctyloxy)-2-methoxy-4-butyldisulfinyl(methyl-benzyl)-benzylchlorid (5) (37,8 mmol) Thiophenol wurden in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst, und langsam 0,91 g (37,8 mmol) NaH dazu gegeben. Die Suspension wurde in eine bei 25°C kräftig gerührte Lösung von 33,08 g (189 mmol, d.h. fünffachem Überschuß) p-Bischlormethylbenzol in 150 ml eingetropft. Nach 14 h wurden 100 ml Wasser zugegeben und viermal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft, zuletzt im Vakuum.

Das rohe Gemisch bestehend aus p-Bischlormethylbenzol, p-(Bisphenylthiomethyl)benzol und dem gewünschten p-Phenylthiomethylbenzylchlorid wurde ohne weitere Reinigung der Oxidation zum Sulfoxid unterworfen:

5

#### Beispiel 8

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei die Reaktionstemperatur von 20° auf 10° bzw. 0°C gesenkt wurde. Die folgende Produktverteilung wurde gefunden:

Temp./°C	BCDM	Bisbutylthio-Derivat	Produkt (Regioisomere)
20	18	7	74 (50:50)
10	19	4	77 (51:49)
0	17	4	79 (51:49)

15

#### Beispiel 9:

Gemäß Beispiel 5 wurden 2,5-Dimethyl-xylylendichlorid (9a),

2,5-Dimethoxy-xylylendichlorid (9b),

2,5-Dichlor-xylylendichlorid (9c),

wobei wegen der verbesserten Löslichkeit Methanol bzw. Mischungen mit Wasser als Lösungsmittel bei der Reaktion mit BuSH ausgewählt wurde:

Bsp.	MeOH:H <sub>2</sub> O	Edukt	Produkt	Bis(butylthio)xylyl-Derivat
9a	1:0	9	86	5
9b	1:0	8	80	12
9c	4:1	7	86	7

Auf analoge Weise läßt sich 4-Butylthiomethyl-2,5-dicyano-benzylchlorid in

Acetonitril : Wasser (65:35) herstellen. In wasserfreiem Methanol wurde 2-

Butylthiomethyl-2-chlormethyl-naphthalin erhalten.

30

Vergleichen: p-Phenylsulfinylmethylbenzylchlorid

3,8 ml (37,8 mmol) Thiophenol wurden in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst, und langsam 0,91 g (37,8 mmol) NaH dazu gegeben. Die Suspension wurde in eine bei 25°C kräftig gerührte Lösung von 33,08 g (189 mmol, d.h. fünffachem Überschuß) p-Bischlormethylbenzol in 150 ml eingetropft. Nach 14 h wurden 100 ml Wasser zugegeben und viermal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft, zuletzt im Vakuum.

5

Das rohe Gemisch bestehend aus p-Bischlormethylbenzol, p-

(Bisphenylthiomethyl)benzol und dem gewünschten p-Phenylthiomethylbenzylchlorid wurde ohne weitere Reinigung der Oxidation zum Sulfoxid unterworfen:

Das Gemisch wurde zusammen mit 0,6 g (0,037 mmol) TeO<sub>2</sub> in 450 ml Methanol

gelöst. 8,6 ml 30-Gew.-%igem Wasserstoffperoxid (76 mmol) wurden unter gutem

Rühren zugegeben. 4 Stunden später wurden 100 ml Wasser zugegeben, die wäßrige

Phase mit Chloroform extrahiert, wie üblich mit Magnesiumsulfat getrocknet, und zur

Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt (30 g) wurde über Silicagel (300 g)

chromatographisch gereinigt. Nach Umkristallisation aus Hexan/Toluol wurden 5,5 g

(p-Phenylsulfinylmethylbenzylchlorid als farblose Kristalle erhalten. Die Ausbeute

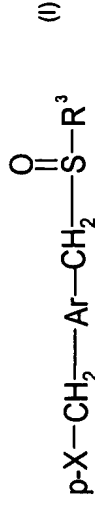
beträgt 55 % bezüglich Thiophenol, aber nur 11 % bezüglich der

Bischlormethylverbindung (5-facher Überschuß).

20



1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



worin

Ar ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, der

gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-

verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und

gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und

Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann,

X eine Abgangsgruppe, und

R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl

mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein

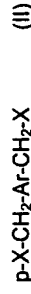
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder

Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome,

wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

umfassend die Maßnahmen

- a) Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)



worin Ar und X die in Formel (I) aufgezeigte Bedeutung haben, mit einem

organischen Sulfid der Formel (III)



worin

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleich oder verschieden ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20

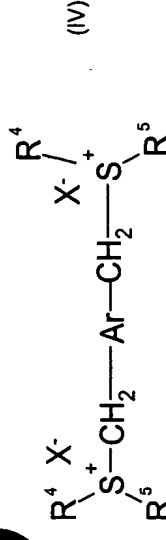
Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,

oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam ein cyclisches Alkyl, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl,

Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie

Cyclohexylmethyl, bilden, bedeuten,

zu einer Verbindung der Formel (IV)



worin R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X und Ar die vorstehende Bedeutung haben,

- b) Umsetzung der Verbindung der Formel (IV) mit 0,85 bis 1,1 Äquivalenten

eines Mercaptans der Formel (V)



worin

R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein

verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl,

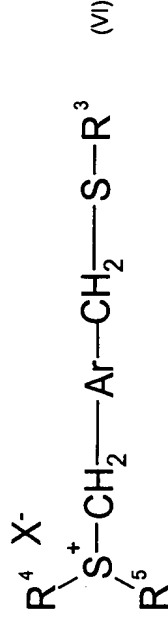
wie Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie

Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert

sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können,

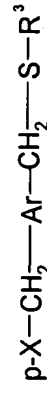
bedeutet,

zu einer Verbindung der Formel (VI)



- c) Erwärmen der Verbindung der Formel (VI) in einer Flüssigkeit und Bildung der

Verbindung der Formel (VII)



durch Abspaltung von einem organischen Sulfid der Formel (III), wobei die

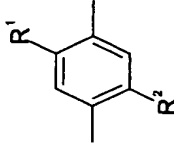
Verbindung der Formel (VII) in der vorstehenden Flüssigkeit gelöst vorliegt,

- d) Oxidation der Verbindung der Formel (VII) mit einem Oxidationsmittel zur

Verbindung der Formel (I).

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest X für eine Abgangsgruppe wie Halogen, -O-Tosylat, -O-Mesylat oder -O-trifluoracetat steht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für die Struktureinheit



10  
worin

$R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl, der durch ein oder mehrere, verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit bis zu 20 C-Atomen substituiert sein kann, steht.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^3$  für n-, P-, i-Butyl, i-Pentyl, Octyl, 3,6,9-trioxadecyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Chlorethyl steht.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Sulfid der Formel (III) Dimethylsulfid, Diethylsulfid, 2-Ethylthioethanol, Thiobisethanol, oder ein cyclisches Sulfid, insbesondere Tetrahydrothiopyran (=Pentamethylensulfid) oder Tetrahydrothiophen (THT) eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (a) in Methanol, Wasser, Ethanol, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, oder Gemische derselben, durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (a) bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20°C) und Siedetemperatur des Gemisches (100°C) durchgeführt wird.

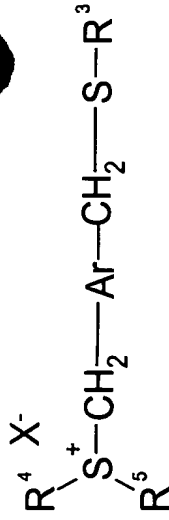
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (b) in Gegenwart einer Base erfolgt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol der Verbindung der Formel (IV) 0,95 bis 1,05 Äquivalente Mercaptan der Formel (V) eingesetzt werden.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (b) zwischen 0°C und 40°C erfolgt.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (b) in einem polaren, protischen Lösemittel erfolgt.

## 14. Verbindungen der Formel (VI)



worin

- Ar ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann,
- X eine Abgangsgruppe, und
- R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,
- R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleich oder verschieden ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam ein cyclisches Alkyl, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, bilden, bedeuten,

## Zusammenfassung

HOE 98/F 101

Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinylmethylanilins

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinylmethylanilins. Derivate des 4-Alkylsulfinylmethylanilins sind wertvolle Monomere in der Herstellung von konjugierten Polymeren, die als Elektrolumineszenzmaterialien geeignet sind.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**